

28(5) J mol⁻¹), T_{zer} = 205 °C; GPC (THF, Standard: Polystyrol): thermische Polymerisation M_n = 83.000 (PDI = 1.6); Polymerisation in Lösung (20 °C): CHCl₃, M_n = 4.700 (PDI = 2.2); Toluol, M_n = 560.000 (PDI = 1.6).

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z 8875]

Stichworte: Eisenverbindungen • Metallocenophane • Poly(metallocene) • Ringöffnungspolymerisation • Sandwichkomplexe

- [1] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci.* **1970**, C4(1), 110.
- [2] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27.
- [3] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 91.
- [4] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 345.
- [5] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [6] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, 2, 128.
- [7] J. K. Pudelski, D. G. Gates, R. Rulkens, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1506.
- [8] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1817.
- [9] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 231.
- [10] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [11] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959.
- [12] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, 14, 5503.
- [13] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 117, 4102.
- [14] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131, zit. Lit.
- [15] Für neuere Arbeiten über metallorganische Polymere, siehe a) O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Rep.* **1992**, A29(3), 211; b) C. P. Gallo-way, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1319; c) H. Chen, R. D. Archer, *Macromolecules* **1995**, 28, 1609; d) H. M. Nugent, M. Rosenblum, P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3848; e) R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, 14, 359; f) M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1993**, 107, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 569; g) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188; h) M. S. Khan, A. K. Kakkar, S. L. Ingham, P. R. Raithby, J. Lewis, B. Spencer, F. Wittman, R. H. Friend, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 247; i) M. C. Carmen, M. Morán, J. Losada, I. Cuadrado, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1668.
- [16] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1703.
- [17] a) T.-Y. Dong, M.-Y. Hwang, Y.-S. Wen, W.-S. Hwang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 377; b) V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, 12, 1983.
- [18] Die ersten 1,2-Distanna[2]- und 1,2,3-Tristanna[3]ferrocenophane wurden jetzt von Herberhold und Mitarbeitern synthetisiert: M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, Nr. 16.
- [19] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 139.
- [20] D. A. Foucher, Dissertation, University of Toronto, **1993**.
- [21] Unter Berücksichtigung des großen Kovalenzradius von Zinn (140 pm) gegenüber denen von Germanium (122 pm) und Silicium (118 pm) ist das auch zu erwarten.
- [22] Kristallstrukturanalyse für C₁₈H₂₆FeSn 3: tetragonal $P\bar{4}_2/c$, $a = b = 19.667(2)$, $c = 9.0997(8)$ Å, $V = 3519.7(2)$ Å³, $Z = 8$, $\mu = 2.233$ mm⁻¹, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $\rho_{\text{ber}} = 1.574$ Mg m⁻³, 173(2) K, Siemens-P4-Diffraktometer mit Grahitmonochromator, oranger Kristall (0.08 × 0.08 × 0.50 mm). Absorptionskorrektur durch Integration (0.7876, 0.8422). Von 4225 gemessenen Reflexen ($2.93 \leq 2\theta \leq 27.00^\circ$) waren 2158 unabhängig $R_{\text{int}} = 0.0360$. 1758 beobachtete Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 mit dem Programm SHELXTL-PC V. 5.03 (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, WI, USA, **1994**). Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen, Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. $R1 = 0.0267$, $wR2 = 0.0473$ ($R1 = \Sigma(F_0 - F_c)/\Sigma F_0$ beobachtete Reflexe, $wR2 = \{\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_c^2)^2]\}^{1/2}$, $GOF = 0.864$, $N_o/N_e = 11.24$ und $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.274$ und -0.321 e Å⁻³). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405528 angefordert werden.
- [23] a) R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 192; b) F. W. B. Einstein, R. Restivo, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 501; c) M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics* **1993**, 12, 1914.
- [24] J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3513.
- [25] Polymere mit hohen Molekulargewichten, die Zinn enthalten, sind sehr selten. Für neuere Synthesen von Polystannanen [SnR₂]_n siehe a) T. Imori,

- T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1607; b) T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9931; c) N. Devylder, M. Hill, K. C. Molloy, G. J. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 711.
- [26] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 3703.
- [27] Kohlenwasserstoff-verbrückte [2]Metallocenophane mit Neigungswinkeln von 21–29° gehen thermisch induzierte ROP-Reaktionen ein, siehe a) J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7035; b) J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 989.
- [28] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, 29, 1894.
- [29] Die cyclovoltammetrische Untersuchung wurde an einer Lösung in CH₂Cl₂ durchgeführt, die bei 20 °C 1.0 mg L⁻¹ Polyferrocenylstannan **5** und 0.1 M [Bu₄N][PF₆] enthielt. Zwei $E_{1/2}$ -Werte von 0.04 und 0.28 V bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium-Ionenpaar wurden beobachtet. [1]Ferrocenophan **4** geht eine reversible Ein-Elektron-Oxidation ($E_{1/2} = 0.00$ V bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium) ein, wie es schon früher für siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane gefunden wurde. Siehe J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, 14, 2470.
- [30] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1926.
- [31] a) I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, 3, 185; b) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 797.
- [32] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1389.

Azido- und 2,2'-Bipyrimidin-Liganden als nützliche Werkzeuge zur Synthese zwei- und dreidimensionaler Mangan(II)-Netzwerke**

Giovanni De Munno*, Miguel Julve*, Guillaume Viau, Francesc Lloret, Juan Faus und Davide Viterbo

Studien zum Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus azidoverbrückter, zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe^[1] haben gezeigt, daß end-to-end und end-on koordinierende Azido-Brückenliganden starke antiferromagnetische^[1b–e] bzw. ferromagnetische Wechselwirkungen^[1b,f,g] vermitteln können. Kahn et al. haben das Konzept der zufälligen Orthogonalität^[1b] und die Theorie der Spinpolarisation^[2] dazu benutzt, um diese magnetischen Wechselwirkungen zu erklären. Aus Rechnungen folgt, daß bei der Wechselwirkung zwischen den In-plane- π_g -HOMOs des Azidoliganden und den d_{xy} -Metallorbitalen, welche das ungepaarte Elektron enthalten, entweder ein Singulett-(end-to-end Azidobrücke) oder ein Triplett-Grundzustand (end-on Azidobrücke) bevorzugt wird. Derartige Studien wurden auch auf Komplexe mit anderen Übergangsmetall-Ionen wie dem Nickel(II)-Kation ausgedehnt; azidoverbrückte, zweikernige^[3], quadratische^[4] und cubanartige^[5] vierkernige und ein-^[6] und zweidimensionale^[7] Verbindungen wurden dazu hergestellt.

[*] Prof. G. De Munno

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria
I-87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)
Telefax: Int. + 984/49-2044

Prof. M. Julve, Dr. G. Viau, Dr. F. Lloret, Prof. J. Faus
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València (Spanien)
Telefax: Int. + 6/386-4322
E-mail: miguel.julve@uv.es

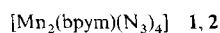
Prof. D. Viterbo

Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino (Italien)

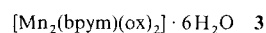
[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Projekt PB94-1002), durch das italienische Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und durch das Human Capital and Mobility Program (Netzwerk der EG für magnetische, molekulare Materialien) mit dem Stipendium ERBCHRX-CT920080 unterstützt. G. V. dankt dem spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.

Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus sind auch mit Metallkomplexen durchgeführt worden, die 2,2'-Bipyrimidin(bpym)-Liganden enthalten und bei denen die chelatisierende und bis(chelatisierende) Koordinationsweise dieses Liganden des Bis(α -diimin)-Typs ausgenutzt wird. Die auffallendsten Merkmale dieser Verbindungsklasse sind der einfache Zugang zu zweikernigen Komplexen^[8], die Möglichkeit, die Zahl der Metallatome im Molekül vom einkernigen Komplex bis zu n -dimensionalen Netzwerken ($n = 1-3$) maßzuschneidern^[9], die Herstellung neuer Komplexe vom Dicybantyp^[10], das Design von kettenförmigen, vielkernigen Komplexen mit abwechselnd ferromagnetischen oder antiferromagnetischen^[11] Wechselwirkungen oder mit zwei antiferromagnetischen^[12] Wechselwirkungen und schließlich die Herstellung neuer Verbindungen, die aus wabenartigen Schichten aufgebaut sind, bei denen sich antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der hexagonalen Schicht abwechseln^[18c, 13].

In Anbetracht der bemerkenswerten Fähigkeit der end-on verbrückenden Azido- und der bis(chelatisierenden) bpym-Brückenliganden, verhältnismäßig starke ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen zu vermitteln, versuchten wir, mit diesen Brückenliganden und Übergangsmetall-Ionen aus der ersten Reihe der Übergangselemente Verbindungen mit wabenartigen Schichten herzustellen. Erste Versuche führten zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung des Schichtpolymers **1** und des dreidimensionalen Polymers **2**, die die gleiche Zusammensetzung haben.



In Kristallen von **1** liegen parallel angeordnete Schichten aus Manganatomen vor, die durch zwei end-on verbrückende Azido- und bis(chelatisierende) bpym-Liganden verbunden sind (Abb. 1). Jede Schicht besteht aus doppelt azidoverbrückten Mangan(II)-Ketten, die durch verbrückende bpym-Liganden verknüpft sind, um ein wabenartiges Netzwerk aufzubauen. Jedes Manganatom befindet sich in einer stark verzerrt oktaedrischen MnN_6 -Umgebung. Wenn wir die äquatoriale Ebene durch die zwei bpym-Stickstoffatome und durch die Azid-Stickstoffatome N(2) und N(2c) des Azidoliganden definieren, dann sind die beiden axialen Bindungen an das Metall länger als die entsprechenden äquatorialen, und sie sind alle deutlich kürzer als jene zwischen Metall und bpym-Ligand. Die Metall-Metall-Abstände $\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1a)$, $\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1b)$, $\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1d)$, $\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1e)$, $\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1f)$ und $\text{Mn}(1b) \cdots \text{Mn}(1f)$ innerhalb eines Ringes betragen 6.142(1), 3.428(1), 6.234(1), 8.751(1), 8.186(1) bzw. 8.996(1) Å [(a) = x, 1 - y, z; (d) 1 + x, y, z; (e) 1 + x, 1 - y, z; (f) 1.5 - x, y - 0.5, - z]. Die Abstände zwischen den durch bpym- und Azidoliganden getrennten Mn-Zentren stimmen gut mit den entsprechenden Werten von bpym-verbrückten^[18c] oder zweifach end-on azidoverbrückten^[14] Mangan(II)-Dimeren überein. **1** ist dem Stammkomplex der Formel **3**^[8c] (ox = Oxalsäure-Dianion)



sehr ähnlich, bei welchem die doppelte Azidobrücke durch den bis(chelatisierenden) Oxalatoliganden ersetzt ist. Aufgrund der gegenüber dem $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstand des Oxalatokomplexes bewirkten Verkürzung des $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstandes durch den Azidoliganden ist die Größe des Hohlraums in der hexameren ringförmigen Einheit von **1** so stark verkleinert, daß Lösungsmittelmoleküle nicht mehr eingeschlossen werden können. Der bpym-Ligand ist planar, und seine Bindungslängen und -winkel

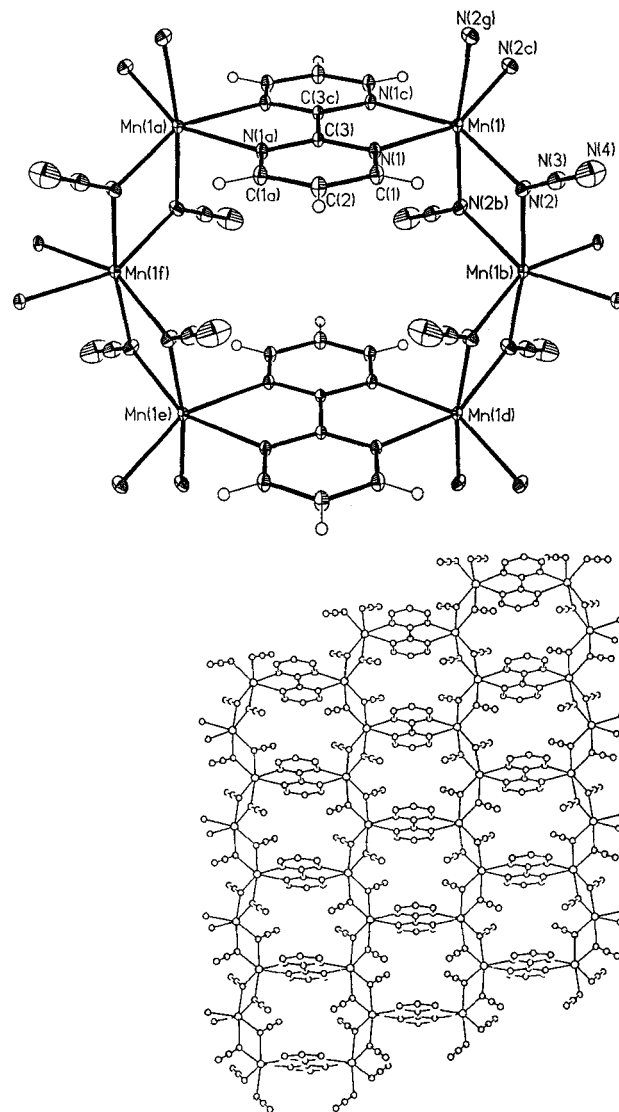


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Oben: Sechskernige Wiederholungseinheit. Unten: Ansicht auf eine Schicht von **1** senkrecht zur xy -Ebene (Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: $\text{Mn}(1)-\text{N}(1)$ 2.315(1), $\text{Mn}(1)-\text{N}(2)$ 2.178(1), $\text{Mn}(1)-\text{N}(2b)$ 2.234(1); $\text{N}(1)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2)$ 92.8(1), $\text{N}(1)-\text{Mn}(1)-\text{N}(1c)$ 71.3(1), $\text{N}(2)-\text{Mn}(1)-\text{N}(1c)$ 154.8(1), $\text{N}(1)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2b)$ 100.7(1), $\text{N}(2)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2b)$ 78.0(1), $\text{N}(2)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2c)$ 108.2(1), $\text{N}(1)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2g)$ 85.7(1), $\text{N}(2)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2g)$ 97.4(1), $\text{N}(2b)-\text{Mn}(1)-\text{N}(2g)$ 172.3(1), $\text{Mn}(1)-\text{N}(2)-\text{Mn}(1b)$ 102.0(1), $\text{N}(2)-\text{N}(3)-\text{N}(4)$ 178.5(2) (Symmetriecode: (b) $1.5 - x, 1.5 - y, -z$; (c) $1 - x, y, -z$; (g) $x - 0.5, 1.5 - y, z$).

sind in Übereinstimmung mit bekannten Werten. Der bpym-bpym-Abstand innerhalb der hexameren ringförmigen Einheit beträgt 5.876(2) Å.

In Kristallen von **2** liegen Mn-Ketten vor; die Mn-Zentren werden von bpym- und zwei end-on koordinierten Azidoliganden (Abb. 2) verbrückt. Die Ketten sind über end-to-end koordinierende Azidoliganden in vicinalen Positionen verbunden. Diese Liganden stellen Verbindungen in zwei Richtungen her. Jedes Metallatom befindet sich in einer stark verzerrt oktaedrischen MnN_6 -Umgebung. Wenn wir annehmen, daß zwei bpym-Stickstoffatome zwei äquatoriale Positionen des Oktaeders um Mn^{II} besetzen (Abb. 2), dann sind die anderen beiden durch N(6) des end-on verbrückenden Azidoliganden und N(3) des end-to-end koordinierenden Azidoliganden besetzt, während die axialen Positionen durch N(5c) und N(6b) belegt werden. Die axialen Positionen jedes Mn^{II} -Zentrums sind mit den äqua-

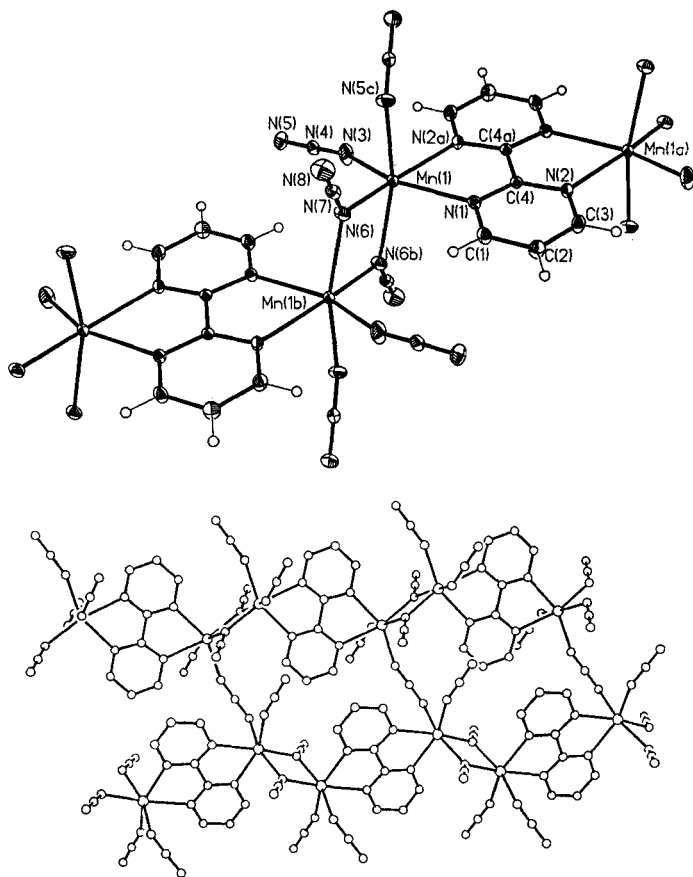


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Oben: Vierkernige Einheit. Unten: Beste Ansicht auf zwei Ketten in der Schicht (Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] mit Standardabweichungen in Klammern: Mn(1)–N(1) 2.294(2), Mn(1)–N(3) 2.177(2), Mn(1)–N(6) 2.230(2), Mn(1)–N(2a) 2.356(1), Mn(1)–N(5c) 2.217(2), Mn(1)–N(6b) 2.215(2); N(1)–Mn(1)–N(3) 151.8(1), N(1)–Mn(1)–N(6) 97.1(1), N(3)–Mn(1)–N(6) 110.8(1), N(1)–Mn(1)–N(2a) 70.4(1), N(3)–Mn(1)–N(2a) 82.8(1), N(6)–Mn(1)–N(2a) 164.2(1), N(1)–Mn(1)–N(5c) 96.0(1), N(3)–Mn(1)–N(5c) 90.3(1), N(6)–Mn(1)–N(5c) 86.5(1), N(2a)–Mn(1)–N(5c) 85.4(1), N(1)–Mn(1)–N(6b) 91.1(1), N(3)–Mn(1)–N(6b) 91.6(1), N(6)–Mn(1)–N(6b) 75.5(1), N(2a)–Mn(1)–N(6b) 113.2(1), N(5a)–Mn(1)–N(6b) 161.4(1), Mn(1)–N(6)–Mn(1b) 104.5(1), Mn(1)–N(3)–N(4) 161.3(2), N(3)–N(4)–N(5) 178.4(3), Mn(1)–N(5c)–N(4c) 126.6(2), N(6)–N(7)–N(8) 179.2(2) (Symmetriecode: (a) $1 - x, -y, 1 - z$; (b) $-x, -y, -z$; (c) $x, 0.5 - y, 0.5 + z$).

torialen des benachbarten Mn^{II} -Zentrums (und umgekehrt) durch end-on verbrückende und end-to-end koordinierende Azidoliganden verbunden. Obwohl bpym an das Metall-Ion asymmetrisch bis(chelatisierend) koordiniert ist, liegt der Durchschnitt der Mn–N(bpym)-Bindungslängen in **2** und der Abstände der Metallzentren, die durch die bpym-Brücke getrennt sind [$\text{Mn}(1) \cdots \text{Mn}(1a) = 6.177(1) \text{ \AA}$], nahe bei jenen in **1**. Die Mn(1)–N(3)-Bindungslänge ist deutlich kürzer als die anderen äquatorialen Abstände. Der bpym-Ligand ist planar, und das Mn(1)-Atom liegt um $0.036(1) \text{ \AA}$ außerhalb der durch den Liganden definierten Ebene. Der Abstand der Metallzentren, die durch den end-on koordinierenden Azidoliganden getrennt sind, ist etwas länger als der in **1** und in ähnlichen Komplexen^[14]. Die Struktur von **2** ist jener von $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{NCO})_4]$ ^[9b] sehr ähnlich, weil die Metallatome in beiden Verbindungen von bpym- sowie end-on und end-to-end koordinierenden Pseudohalogenidliganden verbrückt werden. Der einzige bemerkenswerte Unterschied betrifft die Verknüpfung anliegender Ketten: Im Kupferkomplex werden sie so verknüpft, daß sie ein zweidimensionales Polymer bilden; in **2** dagegen liegt ein dreidimensionales Netzwerk vor.

Die $\chi_m T$ -Werte (χ_m ist die magnetische Suszeptibilität pro Mn^{II} -Ionenpaar) von **1** und **2** bei Raumtemperatur liegen nahe beisammen und in dem für zwei $S = 5/2$ -Grundzustände erwarteten Bereich. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit der $\chi_m T$ -Werte dieser Verbindungen sehr unterschiedlich: $\chi_m T$ von **1** steigt kontinuierlich beim Abkühlen an, erreicht bei 25 K ein Maximum (χ_m zeigt ein Maximum bei 14 K) und nimmt sehr schnell bei tieferen Temperaturen ab; $\chi_m T$ von **2** nimmt kontinuierlich beim Abkühlen ab, und bei 35 K tritt ein Suszeptibilitätsmaximum auf. Diese Beobachtungen entsprechen insgesamt ferromagnetischem (**1**) und antiferromagnetischem Verhalten (**2**) und können durch einfache Betrachtung der Strukturen leicht verstanden werden. Im Falle von **1** ist die durch den end-on verbrückenden Azidoliganden vermittelte ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Metall-Ionen größer (J ca. $+2 \text{ cm}^{-1}$)^[14] als die antiferromagnetische Wechselwirkung durch bpym (J ca. -1 cm^{-1})^[8c].

Dies ist das erste Beispiel einer aus wabenartigen Schichten aufgebauten Verbindung mit abwechselnd ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Schichten. Im Falle von **2** würden der einzelne end-to-end verbrückende Azidoligand und der verbrückende bpym-Ligand die antiferromagnetische Kopplung vermitteln und die beiden end-on koordinierenden Azidoliganden die ferromagnetische Kopplung. Die antiferromagnetische Wechselwirkung über die end-to-end koordinierenden Azidoliganden sollte größer^[14] als die ferromagnetische sein, wodurch insgesamt eine antiferromagnetische Kopplung resultiert. Weitere neue Verbindungen und weitere Rechnungen sind nötig, um derartige Untersuchungen auf andere Spinsysteme auszudehnen und um geeignete theoretische Modelle zu erhalten, damit die magnetischen Eigenschaften dieser exotischen, neuen Systeme analysiert werden können. Diese Art Verbindungen, welche ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen beinhalten, sind wichtig im Hinblick auf das Verständnis und das Design metamagnetischer Verbindungen. In der Tat zeigt **1** bei einem kritischen magnetischen Feld bei ungefähr 2 T metamagnetisches Verhalten.

Experimentelles

Synthese von **1** und **2**: Orange, hexagonale Nadeln der Verbindung **1** (Hauptprodukt) und gelbe Prismen der Verbindung **2** wurden durch langsames Verdunsten wäßriger Lösungen (60 cm^3) gezüchtet, welche $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), 2,2'-Bipyrimidin (1 mmol) und Natriumazid (2 mmol) enthielten. Kristalle der Verbindung **2** wurden von Hand isoliert und auf Filterpapier getrocknet. Kristalle der Verbindung **1** wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalysen geeignet. Der Hauptunterschied in den IR-Spektren von **1** und **2** ist das Auftreten von drei Peaks (**2**) statt zwei (**1**) im Bereich $2120\text{--}2040 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$).

Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**: Siemens-R3m/V-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, 295 K. Datenerfassung, Lösung und Verfeinerung: ω -2 θ -Scan, Standard-Patterson-Methoden mit nachfolgender Differenz-Fourier-Synthese. SHELXTL-PLUS [15]. **1**: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Mn}_2\text{N}_{16}$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 6.234(2)$, $b = 15.138(3)$, $c = 8.934(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.60^\circ$, $V = 839.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.726 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 85^\circ$, Kristallmaße $0.12 \times 0.26 \times 0.44 \text{ mm}$. 3100 unabhängige und 2259 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Die Verfeinerung von 65 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern aller Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.034$, $R_w = 0.038$ und $S = 1.10$ [16]. **2**: $\text{C}_8\text{H}_6\text{Mn}_2\text{N}_{16}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 7.695(2)$, $b = 13.114(3)$, $c = 7.813(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.67^\circ$, $V = 732.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.977 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 54^\circ$. Kristallmaße $0.14 \times 0.15 \times 0.18 \text{ mm}$. 1606 unabhängige und 1346 beobachtete Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). Die Verfeinerung von 127 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern aller Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.022$, $R_w = 0.025$ und $S = 1.19$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturdaten wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-56“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8907]

Stichworte: Azide • Komplexe mit Stickstoffliganden • Magnetische Eigenschaften • Manganverbindungen • Schichtverbindungen

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in wabenartigen Schichten einer Azidomangan(II)-Verbindung **

Roberto Cortés*, Luis Lezama, J. Luis Pizarro, M. Isabel Arriortua und Teófilo Rojo*

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen kommen sehr selten bei Molekülverbindungen mit magnetischen Eigenschaften vor. Von einigen eindimensionalen (1D) Kupfer(II)-Verbindungen^[1] und von einer Mangan(II)-Kette^[2] ist dies bekannt. Die Wechselwirkungen zwischen den Ketten von 1D-Systemen sind sehr gering verglichen mit denen innerhalb der Ketten. Eine magnetische Ordnung ist deshalb, außer am absoluten Nullpunkt, nicht vorhanden. Eine höhere magnetische Ordnung sollte also nur mit einer Erhöhung der Dimension, in 2D- oder 3D-Systemen, zu erreichen sein. Unseres Wissens wurden 2D- und 3D-Systeme mit diesem alternierenden Magnetismus noch nicht beschrieben.

Ausgedehnte Gitter ferrimagnetischer oder antiferromagnetischer Systeme wurden mit verbrückenden Liganden wie Oxalaten oder Cyaniden erhalten^[3]. So gesehen sollte der Azidoligand geeignet sein, um neue magnetische Systeme zu entwickeln, da vom Azid-Ion eine Vielzahl von Koordinationsformen in Übergangsmetallkomplexen bekannt ist. So sind mit ihm zwei- oder dreifach verbrückte zweikernige Komplexe^[4–6], quadratisch-planare^[7] und kubische vierkernige Komplexe^[8] sowie polymere 1D-^[2, 5, 9], 2D-^[10] und 3D-Komplexe^[11] bekannt.

Die Vielfalt der Molekülarchitekturen hat eine Vielzahl an magnetischen Kopplungen zur Folge. So kann der Azidoligand antiferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln, wenn er „end-to-end“ (EE) verbrückt oder über „end-on“ (EO)-Brücken mit Winkeln größer als 108° koordiniert^[12]. Ferromagnetische Kopplungen werden dagegen bei EO-Brücken mit Winkeln kleiner 108° gefunden^[2, 6, 13]. Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in einer 1D-Verbindung, die beide Brückenarten aufweist, wurden ebenfalls beschrieben^[2].

Im Fall von bis(zweizähnigen) Liganden, z.B. 2,2'-Bipyrimidin (pbym), wurden mehrdimensionale polynucleare Spezies gefunden^[14]. Bis(chelatisierend) hat dieser Ligand die bemerkenswerte Fähigkeit, starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Metallionen zu vermitteln^[14]. Eine geeignete Kombination von pbym und dem Azidoliganden (in EO-Koordination) könnte somit zu den gewünschten mehrdimensionalen Spezies mit alternierenden ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen führen. In dieser Arbeit berichten wir über ein ungewöhnliches polymeres System der Formel [Mn₂(pbym)(N₃)₄] **1**, das als aufgebaut aus wabenartigen Schichten beschrieben werden kann.

Die Röntgenstrukturanalyse des Mn-Komplexes **1** (Abb. 1)^[15] ergab Ketten von Mangan(II)-Ionen, die über jeweils zwei EO-

[*] Prof. T. Rojo, Dr. L. Lezama
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias
Universidad del País Vasco
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao (Spanien)
Telefax: Int. +4/4648500
E-mail: QIPROAPT@lg.ehu.es

Dr. R. Cortés
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia
Universidad del País Vasco
Aptdo. 450, E-01080 Vitoria-Gasteiz (Spanien)
Prof. M. I. Arriortua, Dr. J. L. Pizarro
Departamento de Mineralogía y Petrología
Universidad del País Vasco
Aptdo 644, E-48080 Bilbao (Spanien)

[**] Wir danken der Universität des Baskenlandes (UPV EB234/95) für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, 3, 105; b) J. Commarmond, P. Plumeré, J. M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badaraud, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330; c) Y. Agnus, R. Louis, J. P. Gisselbrecht, R. Weiss, *ibid.* **1984**, 106, 93; d) I. Bkouche-Waksman, M. L. Boillot, O. Kahn, S. Sikorav, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4454; e) P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* **1986**, 25, 2818; f) O. Kahn, S. Sikorav, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *ibid.* **1983**, 22, 2877; g) S. Sikorav, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *ibid.* **1984**, 23, 490.
- [2] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2574.
- [3] a) C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, D. M. Duggan, F. Wagner, E. K. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 604; b) P. Chaudhuri, M. Guttmann, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1618; c) R. Cortés, J. I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urriaga, M. I. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; d) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3557, zit. Lit.
- [4] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 695.
- [5] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 889.
- [6] a) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. Salah el Fallah, X. Solans, M. Font-Badia, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1842; b) R. Cortés, K. Urriaga, L. Lezama, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1994**, 33, 4009; c) J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2087; d) J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, M. Font-Badia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2375.
- [7] M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 350.
- [8] a) G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4580; b) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1175; c) G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 408; d) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, A. Caneschi, *ibid.* **1995**, 34, 2048; e) I. Castro, J. Sletten, L. K. Glærum, J. Cano, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3207.
- [9] a) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3160; b) M. Julve, M. Verdager, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *ibid.* **1993**, 32, 795; c) G. De Munno, M. Julve, M. Verdager, G. Bruno, *ibid.* **1993**, 32, 2215.
- [10] J. A. Real, G. De Munno, R. Chiappetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J. C. Colin, G. Blondin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1184.
- [11] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdager, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 157.
- [12] S. Decurtins, A. W. Schmalke, P. Schnewly, L. M. Zheng, J. Ensling, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5501.
- [13] a) G. De Munno, M. Julve, F. Nicoló, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 34, 613.
- [14] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2697.
- [15] SHELXTL PLUS, Version 4.21/V. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1990.
- [16] Kurz nach dem Einreichen dieser Arbeit zur Veröffentlichung wurde eine Zusage einer anderen Forschergruppe eingereicht, in der ebenfalls über die Strukturanalyse des Komplexes **1** berichtet wird (siehe nächste Zuschrift: R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, Nr. 16).